

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-34320
(P2000-34320A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000. 2. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 136/04		C 0 8 F 136/04	
2/38		2/38	
4/54		4/54	
4/60		4/60	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平11-117511	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成11年4月26日 (1999. 4. 26)	(72) 発明者	曾根 卓男 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-146715	(72) 発明者	野中 克敏 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成10年5月13日 (1998. 5. 13)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 共役ジエン系化合物に対し高い重合活性を示す触媒系を用い、得られる重合体は、狭い分子量分布を有し、耐摩耗性および機械的特性に優れた共役ジエン系重合体を提供すること。

【解決手段】 (a) 希土類元素含有化合物またはこれらの化合物とルイス塩基との反応物、(b) アルモキサン、(c) 有機アルミニウム化合物、(d) 金属ハロゲン化合物とルイス塩基との反応物および(d) 金属ハロゲン化合物とルイス塩基との錯体を主成分とする希土類元素化合物系触媒を用いて、共役ジエン系化合物を重合し、さらに必要に応じて、得られる重合体に、特定のハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物、有機金属化合物、ヘテロクムレン化合物、ヘテロ3員環化合物、ハロゲン化イソシアノ化合物、カルボン酸、酸ハロゲン化合物、エステル化合物、炭酸エステル化合物、酸無水物およびカルボン酸の金属塩から選ばれる化合物を反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエン系化合物を、下記 (a) ~ (d) 成分を主成分とする触媒を用いて重合することを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法。

(a) 成分；周期律表の原子番号 57~71 にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応物

(b) 成分；アルモキサン

(c) 成分； $AlR^1R^2R^3$ (式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、炭素数 1~10 の炭化水素基または水素原子、 R^3 は炭素数 1~10 の炭化水素基であり、ただし、 R^3 は上記 R^1 または R^2 と同一または異なってもよい) に対応する有機アルミニウム化合物

(d) 成分；金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物

【請求項 2】 (d) 成分を構成する、金属ハロゲン化物が 1 族、2 族および/または 7 族の金属ハロゲン化物であり、ルイス塩基がリン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸および/またはアルコールである請求項 1 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 3】 共役ジエン系化合物を上記 (a) ~

(d) 成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる重合体が、シス-1, 4-結合含量が 90% 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 3.5 以下である請求項 1 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載の重合反応後、引き続き、下記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を反応させることを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法。

(e) 成分； $R^4_n M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R^4_n M' (R^5 - COOR^6)_{4-n}$ または $R^4_n M' (R^5 - COR^6)_{4-n}$ (式中、 R^4 および R^5 は同一または異なり、炭素数 1~20 の炭化水素基、 R^6 は炭素数 1~20 の炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、X はハロゲン原子、n は 0~3 の整数である) に対応する、ハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

(f) 成分；分子中に、 $Y=C=Z$ 結合 (式中、Y は炭素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子、Z は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である) を含有するヘテロクムレン化合物

(g) 成分；分子中に

【化 1】



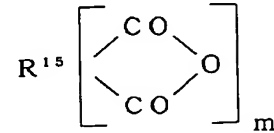
結合 (式中、 Y' は酸素原子、窒素原子または硫黄原子

である) を含有するヘテロ 3 員環化合物

(h) 成分；ハロゲン化イソシアノ化合物

(i) 成分； $R^7 (COOH)_m$ 、 $R^8 (COX)_m$ 、 $R^9 COO-R^{10}$ 、 $R^{11}-OCOO-R^{12}$ 、 $R^{13} (COOCO-R^{14})_m$ 、または

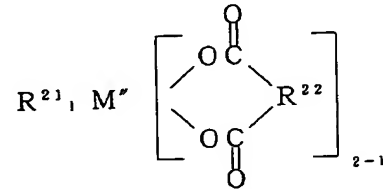
【化 2】



(式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数 1~50 の炭化水素基、X はハロゲン原子、m は上記炭化水素基に結合する基に対応する 1~5 の整数である) に対応する、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物、または酸無水物

(j) 成分； $R^{16} M'' (OCOR^{17})_{4-1}$ 、 $R^{18} M'' (OCO-R^{19}-COOR^{20})_{4-1}$ 、または

【化 3】



(式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数 1~20 の炭化水素基、 M'' はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、1 は 0~3 の整数である) に対応するカルボン酸の金属塩

【請求項 5】 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた 2 種以上の化合物を反応させる請求項 4 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 6】 上記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を反応させて得られる重合体が、シス-1, 4-結合含量が 90% 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 4 以下である請求項 4 または 5 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な希土類元素化合物触媒を用いて、共役ジエン系化合物を重合する共役ジエン系重合体の製造方法に関する。さらには、この触媒を用いて共役ジエン系化合物を重合し、次いで、重合された直後の重合体に、特定のハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物、有機金属化合物、ヘテロクムレン化合物、ヘテロ 3 員環化合物、ハロゲン化イソシアノ化合物、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物および酸無水物の群から選

ばれた少なくとも1種の化合物を反応させることによって得られる、耐摩耗性、機械的特性に優れ、また、コールドフローの改良された共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的および機械的特性において、高性能化された共役ジエン系重合体を得る目的で、高いシス-1, 4結合含量を与える数多くの重合触媒が研究・開発されている。例えば、ニッケル、コバルト、チタンなどの遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知である。そして、その中のいくつかは、既にブタジエン、イソプレンなどの重合触媒として工業的に広く用いられている【End. Ing. Chem., 48, 784 (1956)、特公昭37-8198号公報参照】。

【0003】一方、さらに高いシス-1, 4結合含量および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第I~III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行なわれるようになった。特公昭47-14729号公報には、セリウムオクタノエートなどの希土類金属化合物とジソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムとエチルアルミニウムジクロライドなどのアルミニウムハイドライドからなる触媒系が示されている。特に、同公報には、触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより、触媒活性が増加することが示されている。

【0004】また、特公昭62-1404号公報、特公昭63-6444号公報、特公平1-16244号公報には、希土類元素の重合溶媒への化合物の溶解性を高めることにより、触媒活性を高める方法が提案されている。さらに、特公平4-2601号公報には、希土類金属化合物、トリアルキルアルミニウムまたはアルミニウムハイドライドおよび有機ハロゲン誘導体からなる触媒系が、1, 3-ブタジエンの重合に従来より高い活性を示すことが示されている。しかしながら、従来の希土類金属化合物を含む触媒系によって得られる重合体は、分子量分布が広くなり、耐摩耗性や反撥弾性率が十分に改良されるものではなかった。

【0005】さらに、特開平6-211916号公報、特開平6-306113号公報、特開平8-73515号公報では、ネオジム化合物にメチルアルモキサンを使用した触媒系を用いると、高い重合活性を示し、かつ狭い分子量分布を有する共役ジエン系重合体を得られることが報告されている。しかしながら、上記の重合法で十分な触媒活性を保持し、かつ分子量分布の狭い重合体を得るためには、従来の有機アルミニウム化合物を用いた触媒系に比べて多量のアルモキサンを使用する必要があ

る。このため、ポリマー中に残留する多量の金属を除去する必要がある。また、その価格が通常の有機アルミニウム化合物に比べて高価であること、コールドフローが大きく、保存安定性などに問題があり、実用的には問題がある。

【0006】これらの問題に対して、特開平10-306113号公報、特開平10-35633号公報では、メチルアルモキサンを使用した触媒系で重合した共役ジエン系重合体をヘテロ三員環化合物やハロゲン化金属化合物、金属カルボン酸塩などで変性し、コールドフローを抑えることが報告されている。しかしながら、上記の方法で分子量分布の狭いポリマーを得るためには、触媒レベルが高く、アルモキサンの使用量が実用化レベルまで低減できなっていない。そして、有機アルミニウム化合物を多量に使用することから、ポリマー中の残留金属除去の問題も残る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、希土類金属化合物、アルモキサン、有機アルミニウム、および金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物を組み合わせた触媒系を用いると、アルモキサンの使用量が少量でも触媒活性が十分に高く、分子量分布が狭い共役ジエン系重合体を得られること、また、ポリマー中に残存する金属を低減できること、さらに、重合終了後に特定の化合物（以下「変性剤」ともいう）を反応させることにより、コールドフローを抑えられること、そして、得られる重合体の機械的特性、加工性、耐摩耗性が優れることを見いだし、本発明に到達したものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、共役ジエン系化合物を、下記(a)~(d)成分を主成分とする触媒を用いて重合することの特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

(a)成分；周期律表の原子番号57~71にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応物

(b)成分；アルモキサン

(c)成分； $AlR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、炭素数1~10の炭化水素基または水素原子、 R^3 は炭素数1~10の炭化水素基であり、ただし、 R^3 は上記 R^1 または R^2 と同一または異なってもよい）に対応する有機アルミニウム化合物

(d)成分；金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物
ここで、上記(d)成分を構成する、金属ハロゲン化物としては1族、2族および/または7族の金属ハロゲン化物、また、ルイス塩基としてはリン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸および/またはアルコールが好ましい。また、共役ジエン系化合物を上記(a)~

(d)成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる

5

重合体は、シス-1, 4-結合含量が90%以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が3.5以下であることが好ましい。次に、本発明は、上記重合反応後、引き続き、下記 (e) ~

(j) 成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を反応させる (以下「変性」ともいう) ことを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

(e) 成分; $R^4_n M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R^4_n M' (R^5 - COOR^6)_{4-n}$ または $R^4_n M' (R^5 - COR^6)_{4-n}$ (式中、 R^4 および R^5 は同一または異なり、炭素数1~20の炭化水素基、 R^6 は炭素数1~20の炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、Xはハロゲン原子、nは0~3の整数である) に対応する、ハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

(f) 成分; 分子中に、 $Y=C=Z$ 結合 (式中、Yは炭素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子、Zは酸素原子、窒素原子または硫黄原子である) を含有するヘテロクロムレン化合物

(g) 成分; 分子中に

【0009】

【化4】



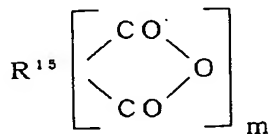
【0010】結合 (式中、 Y' は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である) を含有するヘテロ3員環化合物

(h) 成分; ハロゲン化イソシアノ化合物

(i) 成分; $R^7 (COOH)_m$ 、 $R^8 (COX)_m$ 、 $R^9 COO-R^{10}$ 、 $R^{11}-OCOO-R^{12}$ 、 $R^{13} (OCO-R^{14})_m$ 、または

【0011】

【化5】

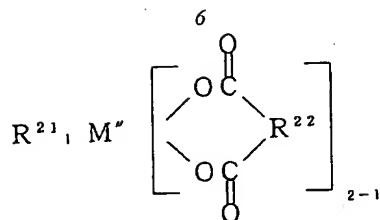


【0012】 (式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数1~50の炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは上記炭化水素基に結合する基に対応する1~5の整数である) に対応する、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物、または酸無水物

(j) 成分; $R^{16}_l M'' (OCOR^{17})_{4-l}$ 、 $R^{18}_l M'' (OCO-R^{19}-COOR^{20})_{4-l}$ 、または

【0013】

【化6】



【0014】 (式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数1~20の炭化水素基、 M'' はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、lは0~3の整数である) に対応するカルボン酸の金属塩

ここで、上記変性に際しては、上記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた2種以上の化合物を反応させることが好ましい。また、上記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を反応させて得られる重合体は、シス-1, 4-結合含量が90%以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が4以下であることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の触媒に使用される (a) 成分としては、周期律表の原子番号57~71にあたる希土類元素を含む化合物 (希土類元素含有化合物) またはこれらの化合物とルイス塩基との反応物である。好ましい希土類元素は、ネオジム、プラセオジム、セリウム、ランタン、ガドリニウムなど、または、これらの混合物であり、さらに好ましくは、ネオジムである。本発明の希土類元素含有化合物は、カルボン酸塩、アルコキサイド、 β -ジケトン錯体、リン酸塩または亜リン酸塩であり、この中でも、カルボン酸塩またはリン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

【0016】希土類元素のカルボン酸塩としては、一般式 $(R^{23}-CO_2)_3 M$ (式中、Mは周期律表の原子番号57~71にあたる希土類元素である) で表され、 R^{23} は炭素数1~20の炭化水素基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシル基は1級、2級または3級の炭素原子に結合している。具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸 [シェル化学 (株) 製の商品名であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である] などの塩が挙げられ、2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、パーサチック酸の塩が好ましい。

【0017】希土類元素のアルコキサイドは、一般式 $(R^{24}O)_3 M$ (Mは、周期律表の原子番号57~71にあたる希土類元素である) であり、 $R^{24}O$ で表されるアルコキシ基の例として、2-エチルヘキシルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルアルコキシ基などが挙げられる。この中でも、好ましいものは、2-エチルヘキ

7

シルアルコキシ基、ベンジルアルコキシ基である。

【0018】希土類元素のβ-ジケトン錯体としては、希土類元素の、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン錯体などが挙げられる。この中でも好ましいものは、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体である。

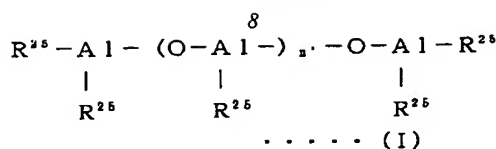
【0019】希土類元素の、リン酸塩または亜リン酸塩としては、希土類元素の、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸などの塩が挙げられ、好ましい例としては、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸の塩が挙げられる。以上、例示した中でも特に好ましいものは、ネオジムのリン酸塩またはネオジムのカルボン酸塩であり、特にネオジムの2-エチルヘキサン酸塩、ネオジムのパーサチック酸塩などのカルボン酸塩が最も好ましい。

【0020】上記の希土類元素含有化合物を溶剤に容易に可溶化させるため、また、長期間安定に貯蔵するために用いられるルイス塩基は、希土類元素1モルあたり、0~30モル、好ましくは1~10モルの割合で、両者の混合物として、またはあらかじめ両者を反応させた生成物として用いられる。ここで、ルイス塩基としては、例えば、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価または2価のアルコールが挙げられる。以上の

(a) 希土類元素含有化合物またはこれらの化合物とルイス塩基との反応物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

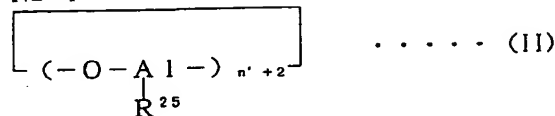
【0021】本発明の触媒に使用される(b)アルモキサンは、式(I)または式(II)で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23,

(9), 5(1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971(1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465(1995)で示されるアルモキサンの会合体でもよい。



【0022】

【化7】



【0023】(式中、R²⁵は炭素数1~20の炭化水素基、n'は2以上の整数である。)

式(I)または式(II)で表されるアルモキサンにおいて、R²⁵で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、ヘキシル、イソヘキシル、オクチル、イソオクチル基などが挙げられ、好ましくは、メチル、エチル、イソブチル、t-ブチル基であり、特に好ましくは、メチル基である。また、n'は2以上、好ましくは4~100の整数である。(b)アルモキサンの具体例としては、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、n-プロピルアルモキサン、n-ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、t-ブチルアルモキサン、ヘキシルアルモキサン、イソヘキシルアルモキサンなどが挙げられる。

(b)アルモキサンの製造は、公知の如何なる技術を用いてもよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒中に、トリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムモノクロライドを加え、さらに水、水蒸気、水蒸気含有窒素ガス、あるいは硫酸銅5水塩や硫酸アルミニウム16水塩などの結晶水を有する塩を加えて反応させることにより製造することができる。

(b)アルモキサンは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0024】本発明の触媒に使用される(c)成分であるAlR¹R²R³(式中、R¹およびR²は同一または異なり、炭素数1~10の炭化水素基または水素原子、R³は炭素数1~10の炭化水素基であり、ただし、R³は上記R¹またはR²と同一または異なってもよい)に対応する有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキ

シルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム、エチルアルミニウムジハイドライド、*n*-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられ、好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムである。本発明の

(c) 成分である有機アルミニウム化合物は、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。

【0025】本発明の触媒に使用される (d) 成分は、金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物である。ここで、上記金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金などが挙げられ、好ましくは、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅であり、特に好ましくは、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅である。

【0026】また、上記の金属ハロゲン化物との反応物を生成させるために反応させるルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコールなどが好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸〔シエル化学(株)製の商品名であって、カルボキシル基が 3 級炭素原子に結合しているカルボン酸である〕、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールなどが挙げられ、好ましくは、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサン酸、パーサチック酸、2

ーエチルヘキシルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールである。

【0027】上記のルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物 1 モルあたり、0.01~30 モル、好ましくは 0.5~10 モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

【0028】本発明で使用する触媒の各成分の量または組成比は、その目的あるいは必要性に応じて種々の異なったものに設定される。このうち、(a) 成分は、100 g の共役ジエン系化合物に対し、0.00001~1.0 ミリモルの量を用いるのがよい。0.00001 ミリモル未満では、重合活性が低くなり好ましくなく、一方、1.0 ミリモルを超えると、触媒濃度が高くなり、脱灰工程が必要となり好ましくない。特に、0.0001~0.5 ミリモルの量を用いるのが好ましい。また、一般に (b) 成分の使用量は、(a) 成分に対する A1 のモル比で表すことができ、(a) 成分対 (b) 成分が 1:1~1:500、好ましくは 1:3~1:250、さらに好ましくは 1:5~1:200 である。さらに、(a) 成分と (c) 成分の割合は、モル比で、

(a) 成分対 (c) 成分が 1:1~1:700、好ましくは 1:3~1:500 であり、(a) 成分と (d) 成分の割合は、モル比で、1:0.1~1:30、好ましくは 1:0.2~1:15 である。これらの触媒量または構成成分比の範囲外では、高活性な触媒として作用せず、または、触媒残渣除去する工程が必要になるため好ましくない。また、上記の (a)~(d) 成分以外に、重合体の分子量を調節する目的で、水素ガスを共存させて重合反応を行ってもよい。

【0029】触媒成分として、上記の (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分および (d) 成分以外に、必要に応じて、共役ジエン系化合物および/または非共役ジエン系化合物を、(a) 成分の化合物 1 モルあたり、0~1,000 モルの割合で用いてもよい。触媒製造用に用いられる共役ジエン系化合物は、重合用のモノマーと同じく、1,3-ブタジエン、イソプレンなどを用いることができる。また、非共役ジエン系化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、1,4-ビニルヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。触媒成分としての共役ジエン系化合物は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。

【0030】触媒製造は、例えば、溶媒に溶解した (a) 成分~(d) 成分、さらに必要に応じて、共役ジエン系化合物および/または非共役ジエン系化合物を反応させることによる。その際、各成分の添加順序は任意でよい。これらの各成分は、あらかじめ混合、反応させ、熟成させることが、重合活性の向上、重合開始誘導

期間の短縮の意味から好ましい。ここで、熟成温度は、0～100℃、好ましくは20～80℃である。0℃未満では、十分に熟成が行われず、一方、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こり好ましくない。熟成時間は、特に制限はなく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることもでき、通常は、0.5分以上であれば充分であり、数日間は安定である。

【0031】本発明では、共役ジエン系化合物を、上記(a)～(d)成分を主成分とする触媒を用いて重合する。本発明の触媒で重合できる共役ジエン系化合物としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、ミルセン、シクロ-1,3-ペンタジエンなどが挙げられ、特に好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンである。これらの共役ジエン系化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもでき、2種以上混合して用いる場合は、共重合体が得られる。

【0032】本発明の共役ジエン系重合体の重合は、溶媒を用いて、または無溶媒下で行うことができる。重合溶媒としては、不活性の有機溶媒であり、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭素数4～10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの炭素数6～20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテンなどのモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロルエタン、クロルベンゼン、ブromベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。これらの重合溶媒は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0033】重合温度は、通常、-30℃～200℃、好ましくは0～150℃である。重合反応は、回分式でも、連続式のいずれでもよい。また、重合体を製造するために、本発明の希土類元素化合物系触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮が必要である。

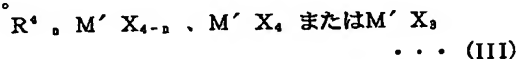
【0034】本発明によれば、特定の触媒を用いているため、シス-1,4-結合含量が高く、かつ分子量分布がシャープな共役ジエン系重合体を得ることができる。このように、(a)～(d)成分を主成分とする触媒を用いて得られる共役ジエン系重合体は、シス-1,4-結合含量が90%以上、好ましくは93%以上、かつ M_w/M_n が3.5以下、好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。本発明で得られる共役ジエン系重合体のシス-1,4-結合含量が90%未満で

は、機械的特性、耐摩耗性が劣ることになる。このシス-1,4-結合含量の調整は、重合温度をコントロールすることによって容易に行うことができる。また、本発明において、共役ジエン系重合体の M_w/M_n が3.5を超えると、機械的特性、耐摩耗性が劣る。この M_w/M_n の調整は、上記(a)～(d)成分のモル比をコントロールすることによって容易に行うことができる。

【0035】なお、共役ジエン系重合体の1,2-ビニル結合含量は、2.5%以下が好ましく、2.5%を超えると、機械的特性、耐摩耗性が劣る。また、共役ジエン系重合体のムーニー粘度(M_{L1+4}, 100℃)は、10～100の範囲にあることが好ましい。10未満では、加硫後の機械的特性、耐摩耗性などが劣り、一方、100を超えると、混練り時の加工性が劣り、機械的特性が悪化する。

【0036】次に、本発明では、このようにして希土類元素化合物系触媒を用いて共役ジエン系化合物を重合したのち、引き続き、得られるリビングポリマーの活性末端に、特定の官能基を持つ化合物を添加し、ポリマーの活性末端を特定の官能基を持つ化合物と反応(変性)させることにより、重合体分子量を増大もしくは重合体鎖を分岐化された新規な重合体を形成するものである。この変性により、耐摩耗性、機械的特性、コールドフローが改良される。

【0037】本発明において、ポリマーの活性末端と反応させる(e)成分であるハロゲン化有機金属化合物またはハロゲン化金属化合物は、下記式(III)で表される。



(式中、 R^4 は炭素数1～20の炭化水素基、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 X はハロゲン原子、 n は0～3の整数である。) 上記式(III)中、 M' がスズ原子の場合には、(e)成分としては、例えば、トリフェニルスズクロリド、トリブチルスズクロリド、トリイソブチルスズクロリド、トリヘキシルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジフェニルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジヘキシルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリド、フェニルスズトリクロリド、ブチルスズトリクロリド、オクチルスズトリクロリド、四塩化スズなどが挙げられる。

【0038】また、上記式(III)中、 M' がケイ素原子の場合には、(e)成分としては、例えば、トリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルクロロシラン、ヘキシルトリク

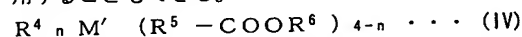
ロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素などが挙げられる。

【0039】さらに、上記式(III)中、M' がゲルマニウム原子の場合には、(e)成分としては、例えば、トリフェニルゲルマニウムクロリド、ジブチルゲルマニウムジクロリド、ジフェニルゲルマニウムジクロリド、ブチルゲルマニウムトリクロリド、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられる。

さらに、式(III)中、M' がリン原子の場合には、

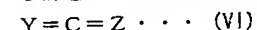
(e)成分としては、例えば、三塩化リンなどが挙げられる。

【0040】また、本発明において、(e)成分として、下記式(IV)または(V)で表されるエステル基またはカルボニル基を分子中に含んだ有機金属化合物を使用することもできる。



(式中、R⁴ および R⁵ は同一または異なり、炭素数1～20の炭化水素基、R⁶ は炭素数1～20の炭化水素基であり、側鎖にエステル基またはカルボニル基を含んでもよく、M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、nは0～3の整数である。)これらの(e)成分は、任意の割合で併用してもよい。

【0041】ポリマーの活性末端と反応させる(f)成分であるヘテロクムレン化合物は、下記式(VI)で表される構造を有する化合物である。



(式中、Yは炭素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子、Zは酸素原子、窒素原子または硫黄原子である。)

ここで、(f)成分のうち、Yが炭素原子、Zが酸素原子の場合、ケテン化合物であり、Yが炭素原子、Zが硫黄原子の場合、チオケテン化合物であり、Yが窒素原子、Zが酸素原子の場合、イソシアナート化合物であり、Yが窒素原子、Zが硫黄原子の場合、チオイソシアナート化合物であり、YおよびZがともに窒素原子の場合、カルボジイミド化合物であり、YおよびZがともに酸素原子の場合、二酸化炭素であり、Yが酸素原子、Zが硫黄原子の場合、硫化カルボニルであり、YおよびZがともに硫黄原子の場合、二硫化炭素である。しかしながら、(f)成分は、これらの組み合わせに限定されるものではない。

【0042】このうち、ケテン化合物としては、例えば、エチルケテン、ブチルケテン、フェニルケテン、トルイルケテンなどが挙げられる。チオケテン化合物としては、例えば、エチレンチオケテン、ブチルチオケテン、フェニルチオケテン、トルイルチオケテンなどが挙げられる。イソシアナート化合物としては、例えば、フェニルイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナ

ート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどが挙げられる。チオイソシアナート化合物としては、例えば、フェニルチオイソシアナート、2, 4-トリレンジチオイソシアナート、ヘキサメチレンジチオイソシアナートなどが挙げられる。カルボジイミド化合物としては、例えば、N, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-ジエチルカルボジイミドなどが挙げられる。

【0043】ポリマーの活性末端と反応させる(g)成分であるヘテロ3員環化合物は、下記式(VII)で表される構造を有する化合物である。

【0044】

【化8】

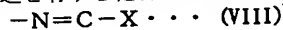


【0045】(式中、Y' は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子である。)

ここで、(g)成分のうち、例えば、Y' が、酸素原子の場合、エポキシ化合物であり、窒素原子の場合、エチレンイミン誘導体であり、硫黄原子の場合、チラン化合物である。ここで、エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴム、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリフェノキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジフェノキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシランの縮合物、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N, N'-ジグリシジルアニリン、N, N'-ジグリシジルトルイジン、N, N'-グリシジルグリシジルオキシアニリン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。また、エチレンイミン誘導体としては、例えば、エ

チレンイミン、プロピレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-(β-シアノエチル)エチレンイミンなどが挙げられる。さらに、チラン化合物としては、例えば、チラン、メチルチラン、フェニルチランなどが挙げられる。

【0046】ポリマーの活性末端と反応させる(h)成分であるハロゲン化イソシアノ化合物は、下記式(VIII)で表される構造を有する化合物である。

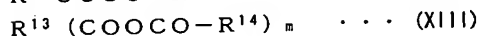
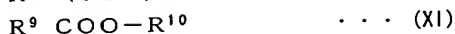


↓

(式中、Xはハロゲン原子である。)

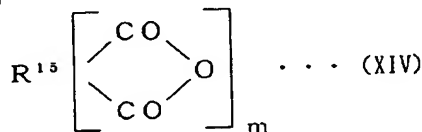
(h)成分であるハロゲン化イソシアノ化合物としては、例えば、2-アミノ-6-クロロピリジン、2,5-ジブロモピリジン、4-クロロ-2-フェニルキナゾリン、2,4,5-トリプロモイミダゾール、3,6-ジクロロ-4-メチルピリダジン、3,4,5-トリクロロピリダジン、4-アミノ-6-クロロ-2-メルカプトピリミジン、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン、2-アミノ-4,6-ジクロロピリミジン、6-クロロ-2,4-ジメトキシピリミジン、2-クロロピリミジン、2,4-ジクロロ-6-メチルピリミジン、4,6-ジクロロ-2-(メチルチオ)ピリミジン、2,4,5,6-テトラクロロピリミジン、2,4,6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-6-クロロピラジン、2,6-ジクロロピラジン、2,4-ビス(メチルチオ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン、2-ブロモ-5-ニトロチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2-クロロベンゾオキサゾールなどが挙げられる。

【0047】ポリマーの活性末端と反応させる(i)成分であるカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物は、下記式(VI)~(XIV)で表される構造を有する化合物である。



【0048】

【化9】



【0049】(式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数1~50の炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは上記炭化水素基に結合する基に対応する1~5の整数である。)

ここで、(i)成分のうち、式(VIV)表されるカルボン酸としては、例えば、酢酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメタアクリル酸エステル化合物またはポリアクリル酸化合物の全あるいは部分加水分解物などが挙げられる。

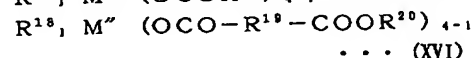
【0050】式(X)で表される酸ハロゲン化物としては、例えば、酢酸クロリド、プロピオン酸クロリド、ブタン酸クロリド、イソブタン酸クロリド、オクタン酸クロリド、アクリル酸クロリド、安息香酸クロリド、ステアリン酸クロリド、フタル酸クロリド、マレイン酸クロリド、オキサリン酸クロリド、ヨウ化アセチル、ヨウ化ベンゾイル、フッ化アセチル、フッ化ベンゾイルなどが挙げられる。

【0051】式(XI)で表されるエステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、ステアリン酸エチル、アジピン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、安息香酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラオクチル、メリット酸ヘキサエチル、酢酸フェニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレートなどが、また、式(XII)で表される炭酸エステル化合物としては、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジフェニルなどが挙げられる。式(XIII)で表される酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水イソ吉草酸、無水ヘプタン酸、無水安息香酸、無水ケイ皮酸などが、また、式(XIV)で表される酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、スチレン-無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0052】なお、(i)成分に挙げた化合物は、本発明の目的を損なわない範囲で、カップリング剤分子中に、例えば、エーテル基、3級アミノ基などの非プロトン性の極性基を含むものであっても構わない。また、

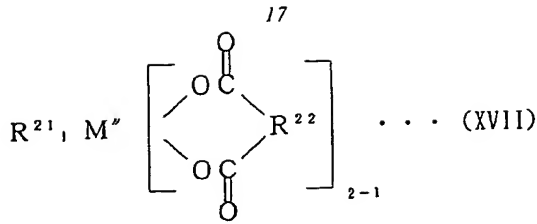
(i)成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。さらに、(i)成分は、フリーのアルコール基、フェノール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。

【0053】ポリマーの活性末端と反応させる(j)成分であるカルボン酸の金属塩は、下記式(XV)~(XVI)で表される構造を有する。



【0054】

【化10】



【0055】(式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数1～20の炭化水素基、 M'' はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、1は0～3の整数である。)

【0056】ここで、(j)成分のうち、上記式(XV)で表される化合物としては、例えば、トリフェニルスズラウレート、トリフェニルスズ2-エチルヘキサテート、トリフェニルスズナフテート、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズアクリレート、トリ-n-ブチルスズラウレート、トリ-n-ブチルスズ2-エチルヘキサテート、トリ-n-ブチルスズナフテート、トリ-n-ブチルスズアセテート、トリ-n-ブチルスズアクリレート、トリ-t-ブチルスズラウレート、トリ-t-ブチルスズ2-エチルヘキサテート、トリ-t-ブチルスズナフテート、トリ-t-ブチルスズアセテート、トリ-t-ブチルスズアクリレート、トリイソブチルスズラウレート、トリイソブチルスズ2-エチルヘキサテート、トリイソブチルスズナフテート、トリイソブチルスズアセテート、トリイソブチルスズアクリレート、トリイソプロピルスズラウレート、トリイソプロピルスズ2-エチルヘキサテート、トリイソプロピルスズナフテート、トリイソプロピルスズアセテート、トリイソプロピルスズアクリレート、トリヘキシルスズラウレート、トリヘキシルスズ2-エチルヘキサテート、トリヘキシルスズアセテート、トリヘキシルスズアクリレート、トリオクチルスズラウレート、トリオクチルスズ2-エチルヘキサテート、トリオクチルスズナフテート、トリオクチルスズアセテート、トリオクチルスズアクリレート、トリ2-エチルヘキシルスズラウレート、トリ2-エチルヘキシルスズ2-エチルヘキサテート、トリ2-エチルヘキシルスズナフテート、トリ2-エチルヘキシルスズアセテート、トリ2-エチルヘキシルスズアクリレート、トリスチアリスズラウレート、トリスチアリスズ2-エチルヘキサテート、トリスチアリスズナフテート、トリスチアリスズアセテート、トリスチアリスズアクリレート、トリベンジルスズラウレート、トリベンジルスズ2-エチルヘキサテート、トリベンジルスズナフテート、トリベンジルスズアセテート、トリベンジルスズアクリレート、ジフェニルスズラウレート、ジフェニルスズ2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズジステアレート、ジフェニルスズジナフテート、ジフェニルスズジアセテート、ジフェニルスズジアクリレート、ジ-n-ブチルスズラウレート、ジ-n-ブチルスズ

ジ2-エチルヘキサテート、ジ-n-ブチルスズジステアレート、ジ-n-ブチルスズジナフテート、ジ-n-ブチルスズジアセテート、ジ-n-ブチルスズジアクリレート、ジ-t-ブチルスズラウレート、ジ-t-ブチルスズジ2-エチルヘキサテート、ジ-t-ブチルスズジステアレート、ジ-t-ブチルスズジナフテート、ジ-t-ブチルスズジアセテート、ジ-t-ブチルスズジアクリレート、ジイソブチルスズラウレート、ジイソブチルスズジ2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズジステアレート、ジイソブチルスズジナフテート、ジイソブチルスズジアセテート、ジイソブチルスズジアクリレート、ジイソプロピルスズラウレート、ジイソプロピルスズジ2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズジステアレート、ジイソプロピルスズジナフテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアクリレート、ジヘキシルスズラウレート、ジヘキシルスズジ2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズジステアレート、ジヘキシルスズジナフテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジヘキシルスズジアクリレート、ジ2-エチルヘキシルスズラウレート、ジ2-エチルヘキシルスズジ2-エチルヘキサテート、ジ2-エチルヘキシルスズジステアレート、ジ2-エチルヘキシルスズジナフテート、ジ2-エチルヘキシルスズジアセテート、ジ2-エチルヘキシルスズジアクリレート、ジオクチルスズラウレート、ジオクチルスズジ2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズジステアレート、ジオクチルスズジナフテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアクリレート、ジステアリスズラウレート、ジステアリスズジ2-エチルヘキサテート、ジステアリスズジステアレート、ジステアリスズジナフテート、ジステアリスズジアセテート、ジステアリスズジアクリレート、ジベンジルスズラウレート、ジベンジルスズジ2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズジステアレート、ジベンジルスズジナフテート、ジベンジルスズジアセテート、ジベンジルスズジアクリレート、フェニルスズトリラウレート、フェニルスズトリ2-エチルヘキサテート、フェニルスズトリナフテート、フェニルスズトリアセテート、フェニルスズトリアクリレート、n-ブチルスズトリラウレート、n-ブチルスズトリ2-エチルヘキサテート、n-ブチルスズトリナフテート、n-ブチルスズトリアセテート、n-ブチルスズトリアクリレート、t-ブチルスズトリラウレート、t-ブチルスズトリ2-エチルヘキサテート、t-ブチルスズトリナフテート、t-ブチルスズトリアセテート、t-ブチルスズトリアクリレート、イソブチルスズトリラウレート、イソブチルスズトリ2-エチルヘキサテート、イソブチルスズトリナフテート、イソブチルスズトリアセテート、イソブチルスズトリアクリレート、イソプロピルスズトリラウレート、イソプロピルス

19

ズトリ-2-エチルヘキサテート、イソプロピルスズトリナフテート、イソプロピルスズトリアセテート、イソプロピルスズトリアクリレート、ヘキシルスズトリラウレート、ヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ヘキシルスズトリナフテート、ヘキシルスズトリアセテート、ヘキシルスズトリアクリレート、オクチルスズトリラウレート、オクチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、オクチルスズトリナフテート、オクチルスズトリアセテート、オクチルスズトリアクリレート、2-エチルヘキシルスズトリラウレート、2-エチルヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、2-エチルヘキシルスズトリナフテート、2-エチルヘキシルスズトリアセテート、2-エチルヘキシルスズトリアクリレート、ステアリスズトリラウレート、ステアリスズトリ-2-エチルヘキサテート、ステアリスズトリナフテート、ステアリスズトリアセテート、ステアリスズトリアクリレート、ベンジルスズトリラウレート、ベンジルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ベンジルスズトリナフテート、ベンジルスズトリアセテート、ベンジルスズトリアクリレートなどが挙げられる。

【0057】また、上記式 (XVI) で表される化合物としては、例えば、ジフェニルスズビスメチルマレート、ジフェニルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジフェニルスズビスオクチルマレート、ジフェニルスズビスベンジルマレート、ジ-n-ブチルスズビスメチルマレート、ジ-n-ブチルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジ-n-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-n-ブチルスズビスベンジルマレート、ジ-t-ブチルスズビスメチルマレート、ジ-t-ブチルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジ-t-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-t-ブチルスズビスベンジルマレート、ジイソブチルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジイソブチルスズビスオクチルマレート、ジイソブチルスズビスベンジルマレート、ジイソプロピルスズビスメチルマレート、ジイソプロピルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジイソプロピルスズビスオクチルマレート、ジイソプロピルスズビスベンジルマレート、ジヘキシルスズビスメチルマレート、ジヘキシルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジヘキシルスズビスオクチルマレート、ジヘキシルスズビスベンジルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスメチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルマレート、ジオクチルスズビスメチルマレート、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジオクチルスズビスオクチルマレート、ジオクチルスズビスベンジルマレート、ジステアリスズビスメチルマレート、ジステアリスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジステアリスズ

20

ズビスオクチルマレート、ジステアリスズビスベンジルマレート、ジベンジルスズビスメチルマレート、ジベンジルスズビス-2-エチルヘキシルマレート、ジベンジルスズビスオクチルマレート、ジベンジルスズビスベンジルマレート、ジフェニルスズビスメチルアジペート、ジフェニルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジフェニルスズビスオクチルアジペート、ジフェニルスズビスベンジルアジペート、ジ-n-ブチルスズビスメチルアジペート、ジ-n-ブチルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-n-ブチルスズビスオクチルアジペート、ジ-n-ブチルスズビスベンジルアジペート、ジ-t-ブチルスズビスメチルアジペート、ジ-t-ブチルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-t-ブチルスズビスオクチルアジペート、ジ-t-ブチルスズビスベンジルアジペート、ジイソブチルスズビスメチルアジペート、ジイソブチルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソブチルスズビスオクチルアジペート、ジイソブチルスズビスベンジルアジペート、ジイソプロピルスズビスメチルアジペート、ジイソプロピルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソプロピルスズビスオクチルアジペート、ジイソプロピルスズビスベンジルアジペート、ジヘキシルスズビスメチルアジペート、ジヘキシルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジヘキシルスズビスオクチルアジペート、ジヘキシルスズビスベンジルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスメチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルアジペート、ジオクチルスズビスメチルアジペート、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジオクチルスズビスオクチルアジペート、ジオクチルスズビスベンジルアジペート、ジステアリスズビスメチルアジペート、ジステアリスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジステアリスズビスオクチルアジペート、ジステアリスズビスベンジルアジペート、ジベンジルスズビスメチルアジペート、ジベンジルスズビス-2-エチルヘキシルアジペート、ジベンジルスズビスオクチルアジペート、ジベンジルスズビスベンジルアジペートなどのほか、上記のマレイン酸やアジピン酸の代わりに、マロン酸、リンゴ酸、コハク酸などのカルボン酸基を2個含有する化合物の誘導体などが挙げられる。

【0058】さらに、上記式 (XVII) で表される化合物としては、例えば、ジフェニルスズマレート、ジ-n-ブチルスズマレート、ジ-t-ブチルスズマレート、ジイソブチルスズマレート、ジイソプロピルスズマレート、ジヘキシルスズマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズマレート、ジオクチルスズマレート、ジステアリスズマレート、ジベンジルスズマレート、ジフェニルスズアジペート、ジ-n-ブチルスズアジペート、ジ-t-ブ

チルスズアジペート、ジイソブチルスズアジペート、ジイソプロピルスズアジペート、ジヘキシルスズアジペート、ジ-2-エチルヘキシルスズアジペート、ジオクチルスズアジペート、ジステアシルスズアジペート、ジベンジルスズアジペートなどのほか、上記のマレイン酸やアジピン酸の代わりに、マロン酸、リンゴ酸、コハク酸などのカルボン酸基を3個含有する化合物の誘導体などが挙げられる。以上の(e)~(j)成分の化合物

(以下「変性剤」ともいう)は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。なお、変性剤を2種以上混合して用いることにより、さらにコールドフローの効果が改良される。変性剤として、特に好ましくは、(i)成分または(j)成分と、(e)成分または(g)成分の組み合わせの場合、さらに耐摩耗性、反撥弾性が改良される。この組み合わせの場合、添加順序は特に制限されないが、好ましくは、(i)成分または(j)成分を添加したのち、

(e)成分または(g)成分を添加するのがよい。

【0059】ここで、上記(a)成分に対する変性剤の使用量は、モル比で、0.01~200、好ましくは0.1~150であり、0.01未満では、反応の進行が充分ではなく、また、耐摩耗性、コールドフローの改良効果が発現されず、一方、200を超えて使用しても、物性の改良効果は飽和しており、経済上、また場合により、トルエン不溶分(ゲル)が生成し好ましくない。この変性反応は、160℃以下、好ましくは-30℃~+130℃の温度で、0.1~10時間、好ましくは0.2~5時間実施することが望ましい。

【0060】目的の重合体は、変性反応が終了したのち、必要に応じて、重合停止剤、重合体安定剤を反応系に加え、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒、乾燥操作により回収できる。変性後に得られる共役ジエン系重合体の、シス-1,4-結合含量は90%以上、好ましくは93%以上、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は4以下、好ましくは3.5以下である。シス-1,4-結合含量が90%未満では、耐摩耗性が劣る。また、Mw/Mnが4を超えると、耐摩耗性に劣る。なお、得られる共役ジエン系重合体のビニル-1,2-結合含量は、2.5%以下、好ましくは2.0%以下であり、2.5%を超えると、耐久性に劣る。また、上記重合体の100℃におけるムーニー粘度(M_{L1+4}, 100℃)は、10~150の範囲にあることが好ましい。10未満では、加硫後の耐摩耗性などが劣り、一方、150を超えると、混練り時の加工性が劣る。さらに、上記重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、10万~150万、好ましくは15万~100万である。これらの範囲外では、加工性および加硫ゴムの物性が劣り好ましくない。なお、得られる上記重合体は、必要に応じて、脱溶剤前に、アロマチックオイル、ナフテニックオイルなど

のプロセス油を、上記重合体100重量部あたり、5~100重量部添加したのち、脱溶剤、乾燥操作により回収することができる。

【0061】本発明により得られる共役ジエン系重合体は、該重合体を、単独で、または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要に応じて、プロセス油で油展し、次いで、カーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤、その他の通常の配合剤を加えて加硫し、乗用車、トラック、バス用タイヤ、スタッドレスタイヤなどの冬用タイヤのトレッド、サイドウォール、各種部材、ホース、ベルト、防振ゴム、その他の各種工業用品などの機械的特性、および耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、天然ゴム以外の乳化重合SBR、溶液重合SBR、ポリイソブレン、EP(D)M、ブチルゴム、水添BR、水添SBRにブレンドして使用することもできる。

【0062】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

【0063】ムーニー粘度(M_{L1+4}, 100℃)

予熱1分、測定時間4分、温度100℃で測定した。

数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)

東ソー(株)製、HLC-8120GPCを用い、検知器として、示差屈折計を用いて、次の条件で測定した。

カラム; 東ソー(株)製、カラムGMHXL

30 移動相; テトラヒドロフラン

ミクロ構造(シス-1,4-結合含量、ビニル-1,2-結合含量)

赤外法(モレロ法)によって求めた。

【0064】コールドフロー(C/F)

3.51b/in²の圧力で、50℃の温度で重合体を1/4インチオリフィスに通して押し出すことにより測定した。定常状態にするために、10分間放置後、押し出し速度を測定し、値を毎分のミリグラム数(mg/min)で表示した。

40 金属分析

試料を、電気炉(600℃)にて乾式灰化したのち、灰分を塩酸に溶解させ、ミリボア水にて希釈し、ICP発光分析法を用いて分析した。

引張強さ

JIS K6301に従って測定した。

反撥弾性

ダンロップ社製、反撥弾性試験機を用い、50℃での値を測定した。

耐摩耗性

50 ランボーン式摩耗試験機(島田技研(株)製)を用い、

スリップ比 60%、室温下で測定した。

【0065】本発明の重合体を用いて、下記に示す配合処方に従って、プラストミルを使用し、混練り配合を行った。145℃で最適時間、プレス加硫を行い、加硫物の試験片を得た。

配合処方	(部)
ポリマー	50
天然ゴム	50
ISAFカーボンブラック	50
亜鉛華	3
ステアリン酸	2
老化防止剤(*1)	1
加硫促進剤(*2)	0.8
硫黄	1.5

*1) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

*2) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【0066】実施例1

100mlの三口フラスコに、無水塩化マグネシウム(0.1mmol)を秤量し、リン酸トリ-2-エチルヘキシル(0.2mmol)を滴下し、100℃に加熱し2時間反応させた。反応終了後、トルエンを50ml加え、塩化マグネシウムのリン酸トリ-2-エチルヘキシル錯体のトルエン溶液を調製した。窒素置換した内容積5リットルのオートクレープに、窒素下、シクロヘキサン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめ触媒成分としてパーサチック酸ネオジム(0.04mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(3.6mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(3.6mmol)および塩化マグネシウムのリン酸トリ-2-エチルヘキシル錯体のトルエン溶液(0.04mol)をネオジムの5倍量の1,3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で60分間重合を行った。1,3-ブタジエンの重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合を停止させたのち、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して重合体を得た。得られたポリマーのムーニー粘度(MLV₁₊₄, 100℃)は25、シス-1,4-結合含量は96.8%、ビニル-1,2-結合含量は0.9%、Mw/Mnは2.1であった。

【0067】実施例2

実施例1で、塩化マグネシウムを塩化亜鉛に代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0068】実施例3

実施例2で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルを2-エチルヘキサノールに代えた以外は、実施例2と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0069】実施例4

実施例2で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルをパーサチック酸に代えた以外は、実施例2と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

10 【0070】実施例5

100mlの三口フラスコに、無水塩化マグネシウム(0.1mmol)を秤量し、リン酸トリ-2-エチルヘキシル(0.2mmol)を滴下し、100℃に加熱し2時間反応させた。反応終了後、トルエンを50ml加え、塩化マグネシウムのリン酸トリ-2-エチルヘキシル錯体のトルエン溶液を調製した。窒素置換した内容積5リットルのオートクレープに、窒素下、シクロヘキサン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめ触媒成分としてパーサチック酸ネオジム(0.04mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(3.6mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(3.6mmol)および塩化マグネシウムのリン酸トリ-2-エチルヘキシル錯体のトルエン溶液(0.04mol)をネオジムの5倍量の1,3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で60分間重合を行った。1,3-ブタジエンの重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合溶液の温度を50℃に保ち、ジオクチルスズビスオクチルマレート(1.08mmol)を添加し、その後、30分間放置し、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを1.5g含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0071】実施例6

実施例5で、メチルアルモキサンの添加量を2.4mmolに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0072】実施例7

実施例5で、メチルアルモキサンの添加量を1.2mmolに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0073】実施例8

実施例5で、塩化マグネシウムを塩化マンガンに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0074】実施例9

実施例5で、塩化マグネシウムを塩化亜鉛に代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0075】実施例10

実施例5で、塩化マグネシウムを塩化第1銅に代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0076】実施例11

実施例5で、塩化マグネシウムを塩化第2銅に代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0077】実施例12

実施例5で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルをリン酸トリクレジルに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0078】実施例13

実施例5で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルをアセチルアセトンに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0079】実施例14

実施例5で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルをパーサチック酸に代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0080】実施例15

実施例5で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルを2-エチルヘキサノールに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0081】実施例16

実施例15で、塩化マグネシウムを塩化亜鉛に代えた以外は、実施例15と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0082】実施例17

実施例5で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルを1-デカノールに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0083】実施例18

実施例5で、リン酸トリ-2-エチルヘキシルをラウリルアルコールに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0084】実施例19

実施例5で、ジオクチルスズビスオクチルマレートとブチルスズトリクロライドに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0085】実施例20

実施例5で、ジオクチルスズビスオクチルマレートをポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナートに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0086】実施例21

実施例5で、ジオクチルスズビスオクチルマレートをアジピン酸ジエチルに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0087】実施例22

実施例5で、ジオクチルスズビスオクチルマレートをステレンオキシドに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0088】実施例23

実施例5で、ジオクチルスズビスオクチルマレートを2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンに代えた以外は、実施例5と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0089】実施例24

100mlの三口フラスコに、無水塩化マグネシウム(0.1mmol)を秤量し、リン酸トリ-2-エチルヘキシル(0.2mmol)を滴下し、100℃に加熱し2時間反応させた。反応終了後、トルエンを50ml加え、塩化マグネシウムのリン酸トリ-2-エチルヘキシル錯体のトルエン溶液を調製した。窒素置換した内容積5リットルのオートクレーブに、窒素下、シクロヘキササン2.4kg、1, 3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめ触媒成分としてパーサチック酸ネオジム(0.04mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(3.6mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(3.6mmol)および塩化マグネシウムのリン酸トリ-2-エチルヘキシル錯体のトルエン溶液(0.04mmol)をネオジムの5倍量の1, 3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で60分間重合を行った。1, 3-ブタジエンの重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合溶液の温度を50℃に保ち、ジオクチルスズビスオクチルマレート(1.08mmol)を添加し、15分間反応させたのち、さらにブチルスズトリクロライド(1.08mmol)を添加し、30分間放置した。この重合溶液に、2, 4-ジ-*t*-ブ

チルー p-クレゾールを 1.5 g 含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0090】実施例 25

実施例 24 で、ブチルスズトリクロライドをスチレンオキシドに代えた以外は、実施例 24 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0091】実施例 26

実施例 24 で、ジオクチルスズビスオクチルマレートのアジピン酸ジエチルに代えた以外は、実施例 24 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0092】比較例 1

窒素置換した内容積 5 リットルのオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン 2.4 kg、1,3-ブタジエン 300 g を仕込んだ。これらに、あらかじめ触媒成分としてパーサチック酸ネオジム (0.04 mmol) のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン (3.6 mmol) のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム (3.6 mmol) および塩化マグネシウムの粉末 (0.04 mmol) をネオジムの 5 倍量の 1,3-ブタジエンと 50℃で 30 分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で 60 分間重合を行った。1,3-ブタジエンの重合転化率は、ほぼ 17% であった。この重合溶液に、2,4-ジ-*t*-ブチルー p-クレゾールを 1.5 g 含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。この重合体のムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) は 88、シス-1,4-結合含量は 79.3%、ビニル-1,2-結合含量は 5.5%、M_w/M_n は 5.8 であった。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0093】比較例 2

実施例 1 で、塩化マグネシウムとリン酸トリ-2-エチルヘキシルとの反応物を四塩化ケイ素に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0094】比較例 3

実施例 1 で、塩化マグネシウムとリン酸トリ-2-エチルヘキシルとの反応物をジエチルアルミニウムクロライドに代えた以外は、実施例 1 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物

の物性評価結果を表 3 に示す。

【0095】比較例 4

実施例 5 で、塩化マグネシウムとリン酸トリ-2-エチルヘキシルとの反応物を四塩化ケイ素に代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0096】比較例 5

実施例 5 で、塩化マグネシウムとリン酸トリ-2-エチルヘキシルとの反応物をジエチルアルミニウムクロライドに代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0097】比較例 6

実施例 5 で、塩化マグネシウムとリン酸トリ-2-エチルヘキシルとの反応物を *t*-ブチルクロライドに代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表 3 に示す。

【0098】比較例 7

市販のポリブタジエンゴム [ジェイエスアール (株) 製、ポリブタジエンゴム BR01] の加硫物性を、表 3 に示す。

【0099】実施例 1~26 は、比較例 1 に対し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が小さく、加硫後の破壊強度、反撥弾性および耐摩耗性が向上し、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯体が必須であることが分かる。また、比較例 2~4 との比較から、四塩化ケイ素やジエチルアルミニウムクロライドを使用した系に比べ、メチルアルモキサンの使用量が同じ場合、金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物を使用した系の方が、分子量分布がシャープになり、かつポリマー中の残留する金属濃度が低減できることが分かる。さらに、実施例 1、5、7 と比較例 2~4 を比較することにより、メチルアルモキサンの使用量を減らしても、本発明の触媒系の方が M_w/M_n が小さく、加硫後の物性も優れており、メチルアルモキサンの使用量を低減でき、かつポリマー中に残留する Al 濃度が低減できることが分かる。また、実施例 5~23 より、重合終了後にカップリング剤を反応させることにより、コールドフローが抑えられることが分かる。そして、実施例 24~26 により、2 種類のカップリング剤を併用することにより、コールドフローがさらにに改良されることが分かる。

【0100】

【表 1】

	触媒系					重合剤	重合条件		重合結果						加硫物性				
	溶剤 系化合物 (mmol)	アルミ 化合物 (mmol)	有機アル 化合物 (mmol)	金属ハロ ゲン化合物 (mmol)	ルイス塩基 (mmol)		重合 温度 ℃	重合 時間 時間	重合 体 収量 (g)	ムー ニー 粘度	分子重 分布 (1)	1,4-結 合率 (%)	1,2-結 合率 (%)	ロール フロー mg/min	残留Al 量 (ppm)	T B MPa	F B (%)	反撥 性 (%)	耐摩耗性 (2)
実施例 1	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	-	80	1	290	25	2.1	96.8	0.9	28.5	51	23.3	550	58	108
実施例 2	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	-	80	1	290	24	2.1	97.0	1.0	28.0	53	24.2	550	60	110
実施例 3	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ (0.04)	2-エチルエキサノール (0.08)	-	80	1	290	22	2.0	96.8	0.9	31.0	51	25.5	540	63	120
実施例 4	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ (0.04)	パーサチン酸 (0.08)	-	80	1	290	24	2.0	97.0	0.9	30.5	52	26.0	550	62	121
実施例 5	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	290	47	2.4	97.0	1.2	0.5	51	27.3	470	66	124
実施例 6	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (2.4)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	290	46	2.5	97.1	1.1	0.6	53	27.3	475	64	123
実施例 7	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (1.2)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	285	47	2.6	97.2	1.1	0.6	53	27.2	480	64	121
実施例 8	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	285	45	2.4	96.9	1.1	0.5	53	27.6	465	68	126
実施例 9	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	290	42	2.2	96.9	0.9	0.4	49	27.8	470	70	129
実施例 10	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	CuCl (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	290	44	2.0	97.1	1.2	0.5	53	27.2	470	66	122
実施例 11	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	CuCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチル ヘキシル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	295	48	2.3	97.0	1.1	0.5	50	27.3	475	65	123
実施例 12	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリクレジル (0.08)	DOTBOM ⁺ (1.08)	80	1	285	42	2.3	97.2	1.3	0.4	49	27.1	465	66	124

【0101】

【表 2】

触媒系					重合条件		重合結果							加硫物性					
希土類元素含有化合物 (mmol)	アルモキサン (mmol)	有機アルミニウム化合物 (mmol)	金属ハロゲン化物 (mmol)	ルイス塩基 (mmol)	変性剤	重合温度 ℃	重合時間 時間	重合体収量 (g)	ムーニー粘度 (1)	分子分布 Mw/Mn	ジス-1,4-結合含量 (%)	1,2-ビニル結合含量 (%)	コールドフロー mg/min	残留Al量 (ppm)	TB MPa	E B (%)	反発弾性 (%)	耐摩耗性 (12)	
実施例13	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	アセチルアセトン (0.08)	DOTBOM** (1.08)	80	1	290	45	2.4	96.7	1.2	0.5	66	27.1	470	65	123
実施例14	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	パーサチック酸 (0.08)	DOTBOM** (1.08)	80	1	285	43	2.3	97.0	1.1	0.4	73	27.2	465	66	123
実施例15	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	2-エチルヘキサノール (0.08)	DOTBOM** (1.08)	80	1	290	44	2.4	96.9	1.0	0.4	68	27.3	470	66	124
実施例16	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ (0.04)	2-エチルヘキサノール (0.08)	DOTBOM** (1.08)	80	1	290	45	2.0	97.0	1.0	0.4	68	27.5	470	71	130
実施例17	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	1-デカノール (0.08)	DOTBOM** (1.08)	80	1	285	44	2.3	96.9	1.2	0.5	68	27.3	475	65	123
実施例18	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	ラウリルアルコール (0.08)	DOTBOM** (1.08)	80	1	290	44	2.4	97.1	1.1	0.5	68	27.4	470	65	124
実施例19	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	BuSnCl ₃ (1.08)	80	1	290	45	2.4	96.9	1.2	0.4	50	27.3	480	66	123
実施例20	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	c-MD1** (1.08)	80	1	285	45	2.4	96.8	1.1	0.5	52	27.2	475	65	124
実施例21	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	C ₆ H ₅ (O ₂ Et) ₂ (1.08)	80	1	285	43	2.4	96.7	1.2	0.5	49	27.2	480	66	122
実施例22	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	STO** (1.08)	80	1	290	47	2.4	96.8	1.0	0.5	52	27.1	465	66	123
実施例23	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₂ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	TCI** (1.08)	80	1	290	46	2.4	96.8	0.9	0.5	51	27.0	470	66	124

[0102]

[表3]

33

34

	触媒系	変性剤	重合条件		重合結果		加硫物性												
	希土類元素含有化合物 (mmol)	アルモキサン (mmol)	有機アルミニウム化合物 (mmol)	金属ハロゲン (mmol)		炭化水素 (mmol)	重合温度 °C	重合時間 時間	重合体収量 (g)	ムーニー粘度 (1+1) (Pa·s)	分子重量分布 (Mw/Mn)	1,4-結合割合 (%)	1,2-ビニル結合割合 (%)	コーラドフロウ (mg/min)	残留Al量 (ppm)	TB (MPa)	EB (MPa)	反発弾性 (%)	耐摩耗性 (INDEX)
実施例24	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	DOTBON** (1.08) BuSnCl ₂ (1.08)	80	1	285	48	2.5	96.7	1.2	0.1	49	28.3	400	71	120
実施例25	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	DOTBON** (1.08) STP** (1.08)	80	1	285	49	2.5	96.7	1.2	0.2	49	27.9	480	68	125
実施例26	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	リン酸トリ-2-エチルヘキシル (0.08)	C ₆ H ₅ (OEt) ₂ (1.08) BuSnCl ₂ (1.08)	80	1	285	48	2.5	98.7	1.2	0.1	49	27.6	485	67	125
比較例1	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	MgCl ₂ (0.04)	—	—	80	1	50	88	5.8	79.3	5.5	0.1	185	21.6	360	45	81
比較例2	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	SiCl ₄ (0.02)	—	—	80	1	295	49	2.6	95.5	1.3	26.5	178	22.1	530	56	105
比較例3	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	AlEt ₃ Cl (0.08)	—	—	80	1	280	50	2.8	95.1	1.4	25.5	190	20.8	520	55	104
比較例4	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	SiCl ₄ (0.02)	—	DOTBON** (1.08)	80	1	295	49	2.8	95.6	1.3	0.4	178	26.4	510	62	118
比較例5	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	AlEt ₃ Cl (0.08)	—	DOTBON** (1.08)	80	1	280	50	3.1	95.1	1.5	0.5	190	26.5	505	60	116
比較例6	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (3.6)	Al(iBu) ₃ H (3.6)	BuCl (0.08)	—	DOTBON** (1.08)	80	1	285	48	3.2	90.5	1.5	0.4	185	26.4	490	60	115
比較例7 (13)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.7	530	54	100

【0103】*1) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比

*2) 比較例7を100とし、数値が大なるほど良好

*3) ジェイエスアール (株) 製の市販のBR (JSR BR01)

*4) ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート

*5) スチレンオキシド

*6) 2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン

*7) ジオクチルスズビスオクチルマレート

【0104】

【発明の効果】本発明の新規な重合方法は、用いられる触媒系が共役ジエン系化合物に対し高い重合活性を示し、かつ得られる重合体は狭い分子量分布を有するた

め、耐摩耗性および機械的特性に優れており、共役ジエン

ン系重合体の製造方法として工業的に広く利用すること

ができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 高嶋 昭夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72) 発明者 服部 岩和

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内